

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-213309**

(43)Date of publication of application : **04.08.1992**

(51)Int.CI.

C08F210/16

(21)Application number : **03-045020** (71)Applicant : **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **11.03.1991** (72)Inventor : **TSUTSUI TOSHIYUKI
YOSHIJI TAKESHI
UEDA TAKASHI**

(30)Priority

Priority number : **02123858** Priority date : **14.05.1990** Priority country : **JP**

(54) ETHYLENE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethylene copolymer having an excellent melt tension and a narrow compositional distribution and comprising specified structural units derived from ethylene and specified structural units derived form an α -olefin.

CONSTITUTION: An ethylene copolymer comprising structural units derived from ethylene and structural units derived from 3-20C α -olefin, wherein the density d of the ethylene copolymer is 0.86-0.95g/cm³, the MFR at 190°C under a load of 2.16kg is in the range of 0.001-50g/10min, the relationship: logMT>0.66 logMFR+0.6 (wherein MT is the melt tension, and MFR is the melt flow rate) is satisfied, and the relationship: T<400d-250 (wherein T is the temperature at the maximum peak in an exothermic curve as measured with a differential scanning calorimeter DSC, and d is the density). As compared with known ethylene copolymers, this copolymer has a narrower compositional distribution and a superior melt tension.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-213309

(43)公開日 平成4年(1992)8月4日

(51)Int.Cl.
C 08 F 210/16識別記号
M J M序内整理番号
9053-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全14頁)

(21)出願番号 特願平3-45020

(22)出願日 平成3年(1991)3月11日

(31)優先権主張番号 特願平2-123868

(32)優先日 平2(1990)5月14日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005887

三井石油化工业株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 筒井俊之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化工业株式会社内

(72)発明者 吉次健

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化工业株式会社内

(72)発明者 上田孝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化工业株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】エチレン系共重合体

(57)【要約】

【構成】 (A) 密度(d)が0.86~0.95g/cm³であり、

(B) 190°Cにおける2.16kg荷重でのMFRが0.001~5.0g/10分の範囲にあり、

(C) 溶融強力(MT)とMFRとが $[\log MT] = -0.68 \log MFR + 0.6$ で示される関係を満たし、(D) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した歯熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが $[T < 400d - 250]$ で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

【効果】 従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融強力に優れたエチレン系共重合体を得ることができる。

(2)

特開平4-2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンから導かれる構成単位(a)および炭素数3～20のα-オレフィンから導かれる構成単位(b)からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度(d)が0.86～0.95 g/cm³であり、

(B) 190℃における2.16 kg荷重でのMFRが0.001～50 g/10分の範囲にあり、

(C) 溶融張力(MT)とMFRとが

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが

$$T < 400d - 250$$

で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、パブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいはTダイ成形における幅狭きを最少限に抑えるために必要である。

【0003】 ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラー型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と比較して、溶融張力が大きくフィルムや中空容器などの用途に供せられている。しかし上記のような高圧法低密度ポリエチレンは、引張強度、引裂強度あるいは衝撃

などの問題点があった。

【0006】 このためもし溶融張力に優れ、幅の狭いようなエチレン系共重合体が出現すれば、その価値は極めて大きい。本発明者は、アレーティンデニル基またはその置換体から選ばれた基が極端アルキレン基を介して結合した二座と周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物より得られる触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、有機アルミニウム化合物と、担体とのレフィンを予備混合させることにより形成される組合用触媒の存在下に、エチレンと炭素のα-オレフィンとを共重合させれば、溶融かつ組成分布の狭いエチレン系共重合体が得を見出しても本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来の問題点を解決しようとするものであって、優れかつ組成分布の狭いようなエチレン系共重合することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】 本発明に係るエチレン系共重合体から導かれる構成単位(a)および炭素数3～20のα-オレフィンから導かれる構成単位(b)からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度(d)が0.86～0.95 g/cm³であり、

(B) 190℃における2.16 kg荷重での0.001～50 g/10分の範囲にあり、

(C) 溶融張力(MT)とMFRとが

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが

$$T < 400d - 250$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】 以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20

(3)

特開平4-2

3

好ましくは65~98重量%、より好ましくは70~96重量%の量で存在し、また炭素数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1~45重量%、好ましくは2~35重量%、より好ましくは4~30重量%の量で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常10mmφの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRスペクトルを、測定温度120°C、測定周波数2.5.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec、パルス幅6μsecの測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが0.001~50g/10分、好ましくは0.01~20g/10分の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65Tにて190°C、2.16kg荷重の条件下で測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の溶融強力(MT)とMFRとは、

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

好ましくは $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$ より好ましくは $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$ で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、溶融強力(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、溶融強力(MT)は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶融後、デカンに対し5倍量以上のスタノール/アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190°C、押し出し速度1.0mm/分、巻取り速度1.0~2.0m/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行なった。溶融強力の測定時には、エチレン系共重合体に、あらかじめ架橋安定剤と

4

$T < 400\text{d-2}$
好ましくは $T < 450\text{d-2}$
より好ましくは $T < 500\text{d-3}$
とくに好ましくは $T < 550\text{d-3}$

で示される関係を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、パーキ社製DSC-7型装置を用いて行なった。吸ける最大ピーク位置の温度(T)は、試料約ルミバンに詰め10°C/分で200°Cまで昇0°Cで5分間保持したのち20°C/分で室し、次いで10°C/分で昇温する際の吸熱曲られる。

【0019】また本発明に係るエチレン系共重合体におけるn-デカン可溶成分量分率(W)と密(d)とが、

$$\log W < -5.0d + 4$$

好ましくは $\log W < -5.0d + 4$

より好ましくは $\log W < -5.0d + 4$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

【0020】このように温度(T)と密度(d)そしてn-デカン可溶成分量分率(W)と密の関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量は以して求められる。共重合体のn-デカン可溶成成分量の少ないもの程組成分布が狭い)の測合体約3gをn-デカン450mlに加え、1解後23°Cまで冷却し、遠過によりn-デカンを、遠過よりn-デカン可溶部を回収することだった。

【0022】上記のような特性を有する本発明に係るエチレン系共重合体は、

- (i) アニオン化されたインデニル基またはから離はれた2個の基が低級アルキレン基をした二座配位化合物と周期律表IVb族の遷移金属化物との反応により得られる触媒成分、
 - (ii) 有機アルミニウムオキシ化合物、
 - (iii) 有機アルミニウム化合物、
 - (iv) 固体、
- から形成される触媒の存在下に、エチレンと

(4)

特開平4-2

5

R^2 は同一であっても異なっていてもよい。 R^2 は低級アルキレン基であり、Mはアルカリ金属カチオンである)で表わされ、具体的には、

エテレンビスインデニルシリケウム、エテレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)シリケウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)シリケウム、エテレンビス(5-メチル-1-インデニル)シリケウム、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)シリケウム、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)シリケウムなどと例示できる。

【0024】周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物(1-2)としては、具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【0025】本発明に係る触媒成分(1)は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物(1-1)と遷移金属のハロゲン化物(1-2)との混合モル比(MR¹-R²-R³ M/遷移金属)は0.5~2、好ましくは0.75~1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03~0.5モル/リットル、好ましくは0.05~0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【0026】次に、有機アルミニウムオキシ化合物(i)について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物(ii)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0027】上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する物質、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒ

6

は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルトリデシルアルミニウム、トレンクロヘキシウム、トリシクロオクチルアルミニウムなど、キルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルハイド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソミニウムハイドライドなどのジアルキルアルハイド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムド；

ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウムとして、一般式



(x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである)イソブレニルアルミニウムを用いる。

【0031】上記のような有機アルミニウム33単独あるいは組合せて用いられる。アルミニウムの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、シン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、灯油、軽油などの石油留分あるいは上化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素の物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化物が挙げられる。その他、エチルエーテル、テト

(5)

特開平4-2

7
0m1のベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時通過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50m1を用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するA1原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220cm⁻¹付近における吸光度(D₁₂₂₀)と、1260cm⁻¹付近における吸光度(D₁₂₆₀)との比(D₁₂₆₀/D₁₂₂₀)は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04～0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず空素ボックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とヌジョールとを、めのう乳鉢中で磨碎しペースト状にする。

【0036】次にペースト状となつた試料を、KBr板に換み、空素雰囲気下で日本分光社製IR-810によつてIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D₁₂₆₀/D₁₂₂₀を求めるが、このD₁₂₆₀/D₁₂₂₀値は以下のようにして求める。

(イ) 1280cm⁻¹付近と1240cm⁻¹付近の極大点を結び、これをベースラインL₁とする。

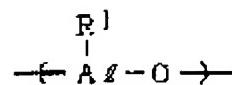
(ロ) 1260cm⁻¹付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL₁との交点の透過率(T₁%)を読み取り、1260cm⁻¹付近の吸光度(D₁₂₆₀=log T₁/T)を計算する。

(ハ) 同様に1280cm⁻¹付近と1180cm⁻¹付近の極大点を結び、これをベースラインL₂とする。

(ニ) 1220cm⁻¹付近の吸収極小点の透過率(T')%と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL₂との交点の透過率(T₂')%を読み取り、1220cm⁻¹付近の吸光度(D₁₂₂₀=log T₂'/T')を計算する。

(ホ) これらの値からD₁₂₆₀/D₁₂₂₀を計算する。

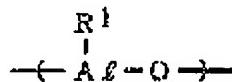
8
【0040】
【化1】



【0041】(式中、R¹は炭素数1～12基である。)で表されるアルキルオキシアル基を有すると推定される。上記のアルキルオニウム単位において、R¹は、具体的には、エチル基、α-プロピル基、イソプロピル基、基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオドである。これらの中でメチル基、エチルく、とくにメチル基が好ましい。

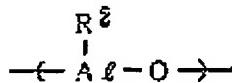
【0042】このベンゼン不溶性の有機アルキシ化合物は、下記式

【0043】
【化2】



【0044】(式中、R¹は炭素数1～12基である。)で表わされるアルキルオキシア単位【I】の他に、下記式

【0045】
【化3】



39 【0046】(式中、R²は、炭素数1～1素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたる。またR²およびアルキルオキシアルミニウム【I】中のR¹は互いに異なる基を表わす。)のオキシアルミニウム単位【II】を含有してその場合には、アルキルオキシアルミニウムを30モル%以上、好ましくは50モル%以ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルミニウム単位を有する有機アルミニウムオルミニウムが好ましい。

(6)

9

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。

アルミノオキサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素：

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることができる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキサンの溶液中のA1原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 1×10^{-3} ～5グラム原子/リットル、好ましくは 1×10^{-3} ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 2×10^{-4} ～5モル/リットル、好ましくは 2×10^{-4} ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

【0052】アルミノオキサンの溶液と、水または活性

(6) 特開平4-2

10

たは結晶水含有化合物の炭化水素溶媒、あるいは水素含有化合物が吸着された化合物の炭化水素を混合して、アルミノオキサンと吸着水またはを接触させる方法。

【0053】なお、上記のようなアルミノオキサンの溶液は、アルミノオキサンと水または活性水素との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成形してもよい。

【0054】アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接觸反応は、通常-5℃、好ましくは0～120℃、より好ましく00℃の温度で行なわれる。また反応時間はによっても大きく変わるが、通常0.5～3坪ましくは1～150時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機アルカリ化合物は、上記のような有機アルミニウムを接触させることによって直接得ることもでき、合には、水は、反応系内に溶解している有機ム原子が全有機アルミニウム原子に対して2なるような量で用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物と接觸するには、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解させて、あるいは水蒸気または冰の状態で用いる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることができる。

【0057】有機アルミニウム化合物と水とは、通常、炭化水素溶媒中で行なわれる。これの炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

(7)

11

系内の水の濃度は、通常 $1 \times 10^{-3} \sim 5$ モル/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 3$ モル/リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全骨格アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0~5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。

(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込みなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常-100~-150°C、好ましくは-70~-100°C、より好ましくは-50~-80°Cの温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1~200時間、好ましくは2~100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(III)について説明する。有機アルミニウム化合物(III)としては、たとえば下記式、

$R^6 A_1 X_n$ 。

(式中、 R^6 は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、 R^6 は炭素数1~12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、イソブチル基、ベ

(7)

特開平4-2

12

ム;

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルカリド、ジイソプロピルアルミニウムクロジブチルアルミニウムクロリド、ジメテルアルミドなどのジアルキルアルミニウムハライメチルアルミニウムセスキクロリド、エチルムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、ルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルカリド、イソプロピルアルミニウムジクロルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニドライド。

【0064】また有機アルミニウム化合物と式、

20 $R^6 A_1 Y_n$ 。

(式中、 R^6 は上記と同様であり、Yは- $O OSi R^3_2$ 基、- $OA_1 R^3_2$ 基、- NR^1_2 基または- $N(R^1_2) A_1 R^3_2$ 基は1~2であり、 R^1 、 R^3 、 R^6 および R^1 基、エチル基、イソブロビル基、イソブチルヘテル基、フェニル基などであり、 R^1 はル基、エチル基、イソブロビル基、フェニルチルシリル基などであり、 R^1 および R^2 はエチル基などである。)で表される化合物をもできる。

【0065】このような有機アルミニウム化は、具体的には、以下のようないふたつ

(1) $R^6 A_1 (OR^1)_n$ で表される、たとえば、

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメド、

(2) $R^6 A_1 (OSi R^3_2)_n$ で表される物、たとえば、

40 $Et_2 A_1 (OSi Me_3)$

(8)

13

 Me_2AlNHEt $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ など、(5) $\text{R}^6\text{Al}(\text{SiR}^{11})_3$ で表される化合物*(6) $\text{R}^6\text{Al}(\text{NaER}^{12})_3$ で表される化合物、例えば R^{12} 

(8)

14

*物、例えば、

 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$ など、

【0066】

【化4】

など。

【0067】上記のような有機アルミニウム化合物として、下記式、

 $\text{R}^6\text{Al}(\text{OR}')_3$ 、 $\text{R}^6\text{Al}(\text{OAlR}^4)_3$ 。で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、特に R^6 がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。【0068】本発明で用いられる触媒成分(iv)の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が1.0~3.0μm、好ましくは2.0~2.00μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaC 、 ThO_2 等またはこれらの混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 等を例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。【0069】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0070】該多孔無機担体はその種類および製法によ

テン、4-メチル-1-ベンゼンなどの炭素数2~オレフィンを主成分とする(共)重合体あるシクロヘキサン、ステレンを主成分とする重は共重合体を例示することができる。

【0072】本発明では、エテレン系共重合に際して、上記のような触媒成分(I)、(I')および(iv)にオレフィンを予備重合す

20 って形成される触媒が用いられることが望まし【0073】予備重合に先立って、予め触媒の担体上に触媒成分(I)または触媒成分(I')または触媒成分(I)、(II)および(I)しておいてもよいし、各触媒成分を任意に接だけで予備重合に供してもよい。この際、互ていなしシクロアルカジエニル骨格を有する|む遷移金属化合物(vi)を触媒成分(I)といふると粒子形状に優れた球状オレフィン共重することができる。

30 【0074】必要に応じて、本発明で用いられない結合していないシクロアルカジエニル骨格を含む遷移金属化合物(vi)として、具体的ビス(シクロペタジエニル)ジルコニアド、ビス(メチルシクロペタジエニル)ジジクロリド、ビス(ジメチルシクロペタジルコニアムジクロリド、ビス(エチルシクロニル)ジルコニアムジクロリド、ビス(プロペタジエニル)ジルコニアムジクロリド、ビス(シデニル)ジルコニアムジクロリドなどが挙げられる。

40 【0075】また、触媒成分(I)と遷移

(9)

特開平4-2

15

-ブテン、1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中でエチレンが好ましい。

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合するに際しては、担体1gに対して有機アルミニウム化合物は0.2~20ミリモル、好ましくは0.5~10ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として1~50ミリグラム原子、好ましくは2~20ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分(1)は遷移金属原子として0.02~2ミリグラム原子、好ましくは0.05~1ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子A1(iii)と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)とのモル比[A1(iii)/A1(ii)]は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)と触媒成分(1)の遷移金属原子(M)とのモル比[A1(ii)/M]は通常5~250、好ましくは10~150の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分(1)としての遷移金属原子の濃度は、通常0.1~10ミリグラム原子/リットル、好ましくは0.5~5ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は-20℃~70℃、好ましくは-10℃~60℃、より好ましくは0℃~50℃の範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、常圧あるいは加圧下いずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも136℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dL/g以上、好ましくは0.5~10dL/gであるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、担体1g当たり触媒成分(1)としての遷移金属原子は0.1~50ミリグラム、好ましくは0.3~80ミリ

40

16

ン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-エン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エチ共重合することによって得られる。

【0083】本発明において、オレフィン(常、気相あるいは液相、たとえばスラリー)る。スラリー重合においては、不活性炭化水素してもよいし、オレフィン自体を溶媒とする。

【0084】炭化水素媒体として具体的には1イソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタン、ドекサン、ヘキサデカン、オクタデカンなど炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロベキロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分される。これら炭化水素媒体のうち脂肪族系脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合する際には、重合温度は、通常-50~100℃、くは0~90℃の範囲である。本発明において合法を実施する際には、重合温度は、通常-10~100℃、好ましくは20~100℃の範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合法重合法で実施する際には、遷移金属化合物は系内の該遷移金属原子の濃度として、通常1~10ミリグラム原子/リットル、好ましくは10~100ミリグラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

【0087】また、本重合に際して触媒成分(1)で用いたものと同様のアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物を添加しても際、アルミニウム化合物と遷移金属原子(M)(A1/M)は、5~300、好ましくは10~150、より好ましくは15~150の範囲である。

【0088】重合圧力は、通常常圧ないし1cm³/g、好ましくは2~50kg/cm³のであり、重合は、回分式、半連続式、連続式方式においても行うことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異なる分けて行うことも可能である。

【0090】

(10)

特開平4-2

17

然昇温することによりビス(インデニル)エタンをアニオン化した。さらにTHF 100m lを加え均一液とした。

【0092】空素置換した別の1リットルのガラス製フラスコに、THF 250m lを装入し-50℃に冷却した後、四塩化ジルコニウム 16.54gを徐々に添加した。その後、60℃まで昇温して1時間攪拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60℃で3時間攪拌した後、グラスフィルターで濾過した。滤液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をグラスフィルターで濾過した後、ヘキサン/エーテル(1/1)混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することにより触媒成分(1)を得た。

[触媒成分(1)の調製]

充分に空素置換した400m lのフラスコに、A1₀(SO₄)₂・14H₂O 37gとトルエン125m lとを装入し、0℃に冷却した後、トルエン125m lで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40℃まで昇温し、その温度で48時間反応を続けた。反応終了後、濾過により固液分離を行い、さらに滤液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分(1) 9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。

[予備重合触媒の調製]

充分に空素置換した400m lのフラスコに、シリカ(富士デヴィソンP-948)を700℃で6時間焼成したもの1.29gとトルエン20m lとを加え懸滴状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)4.51m lを加え室温で30分間攪拌した。引き続き上記で調製した触媒成分(1)のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)7.91m lを添加し、さらに室温で30分間攪拌した。次いで、上記で調製した触媒成分(1)のトルエン溶液(Zr; 0.00298モル/リットル)7.2m lを加え、10分間攪拌した。さらにデカン52m lを加え、それにエチレンガス(常圧)を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。

【0093】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200m lで蒸洗浄(60℃)

18

【0094】次に、上記のようにして調製した触媒をジルコニウム原子換算で0.0075モルの量で、またトリイソブチルアルミニウム3ミリモルの量で混合して、オートクレーブした。

【0095】その後、水素50Nm lを導入し上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入4kg/cm²-Gとして重合を開始した。系中は80℃に上昇した。その後、混合ガスなし、全圧を4kg/cm²-Gに保ち、80℃で重合を行った。

【0096】重合終了後、水洗により塗化ナトリウムを除き、残ったポリマーをメタノールで洗浄し、ついで1次減圧乾燥した。その結果1-ブテン含有量%であり、190℃で2.16kg荷重したMFRが2.30g/10分であり、密度が0.85g/cm³であり、DSCで測定した吸熱曲線最大ピーク位置の温度が94℃であり、23℃可溶成分量が2.8重量%であり、溶融強度が5.3gであり、比重が0.31g/cm³、エチレン・1-ブテン共重合体116gを得た。

【0097】

[実施例2]

[予備重合触媒の調製]

実施例1と同様のシリカ1.30gにデカンを加え懸滴状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)3.0m lを加え室温で30分間攪拌した。

【0098】次いで、この懸滴液中に実施例1で合成した有機アルミニウムオキシ化合物の溶液(A1; 0.95モル/リットル)1.7m lを加え、さらに室温で30分間攪拌した。

【0099】しかる後、この懸滴液中にビス(ジエチルジルコニウムシクロリド)のトルエン溶液(Zr; 0.0417モル/リットル)1.0m lを加え、15分間攪拌した後、さらにデカン50m lを加え、それにエチレンガス(常圧)を連続的に導入し30分間予備重合を行った。その後実施例1で調製した触媒が0.00172モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液100.5m lを添加

(11)

特開平4-2

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70°Cで2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm³であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103°Cであり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶解強力が11gであり、比重が0.35g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体8.8gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC(指差走査型熱量計)で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン3.0mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)7.45mlを加え室温で2.5分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)39.4mlを添加し、さらに室温で2.5分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)2.14mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン1.00mlを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し25°Cで2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液166.4mlを添加してさらに予備重合を30°Cで5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを160ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、水素添加量を30Nm³とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であ

19

20

加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)3.0mlを加え室温で4.5分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)1.9mlを加え、さらに室温で4.5分間攪拌した。

【0107】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)1mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン1.00mlを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し1.5時間予備重合を行った。

【0108】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00287モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液51.9mlを添加して重合を30°Cで4時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行なったところ、シリカ1gに対してジルコニウムを10.5ミリグラム、アルミニウムを1.7ミリグラムおよびポリエチレンを1.7g含有する触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量4.5重量%、混合ガスを用い、水素添加量を30Nm³とし、予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.01ミリモルの量で、トリイソブチルアルミニウムを0.0240モルの量で用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が6.5重量%であり、3.1g/10分であり、密度が0.922g/mlであり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置が115°Cであり、デカン可溶成分量が0.3gであり、溶解強力が4.9gであり、比重が0.35g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体を得た。

【0109】

【実施例5】

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量3.0重量%、混合ガスを用い、水素添加量を30Nm³とし、予備重合触媒を0.005ミリグラム原子の量で、

(11)

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70°Cで2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm³であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103°Cであり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶融張力が11gであり、比重が0.35g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体8.8gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC(指差走査型熱量計)で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

[予備重合触媒の調製]

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン3.0mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)7.45mLを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)39.4mLを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)2.14mLを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し25°Cで2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液166.4mLを添加してさらに予備重合を30°Cで5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様を行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを160ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

[重合]

実施例1の重合において、1-ブテン含量4.混合ガスを用い、水素添加量を30Nm³とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であ

(11)

特開平4-2

20

加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)3.加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1で合成した有機アルミニウムオキシ化合物のデカン溶液(A1; 0.95モル/リットル)1.9.加し、さらに室温で45分間攪拌した。

【0107】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)1を加え、10分間攪拌した後、さらに、デカンを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し1.5時間予備重合を行った。

【0108】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00287モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液51.9mLを添加して重合を30°Cで4時間続けた。その後の操作は同様に行なったところ、シリカ1gに対してジルコニウムを10.5ミリグラム、アルミニウムを1.0ミリグラムおよびポリエチレンを17g含有する触媒を得た。

[重合]

実施例1の重合において、1-ブテン含量4.混合ガスを用い、水素添加量を30Nm³とし、予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.0ラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.05ミリモルの量で用いた以外は実施例1と同様ところ、1-ブテン含量が6.5重量%であり、3.1g/10分であり、密度が0.922g/cm³であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位115°Cであり、デカン可溶成分量が0.3あり、溶融張力が4.9gであり、比重が0.35g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体を得た。

【0109】

【実施例5】

[重合]

実施例1の重合において、1-ブテン含量3.混合ガスを用い、水素添加量を30Nm³とし、ジルコニウムを0.005ミリグラム原子の量で、

(12)

特開平4-2

21

【実施例6】

【予備重合触媒の調製】

充分に窒素置換した8リットルのフラスコに、シリカ（富士デヴィソン社製T6-20643）を700℃で6時間焼成したもの55.4gとデカン1リットルとを加え懸濁状にした。そこへデカン50mlで希釈したヘトリイソブチルアルミニウム4.6ミリモルを加え室温で10分間攪拌した。

【0111】引き続き触媒成分(ii)（SCHERRING社製）のトルエン溶液（A1；1.65モル/リットル）140mlを添加し、さらに室温で10分間攪拌した。次いで、ビス（メチルシクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr；0.05モル/リットル）36.9mlを加え、15分間攪拌した。その後エチレンガス（常圧）を連続的に導入しながら30℃で3.5時間予備重合を行った。

【0112】かかる後、デカン2リットルを追加し、さらに触媒成分(ii)27.9ml、実施例1で調製した触媒成分(i)（Zr；0.00264モル/リットル）2.79リットルおよび50mlのデカンで希釈したトリブチルアルミニウム23.4mlを順次添加して、さらに予備重合を30℃で4時間続けた。

【0113】予備重合終了後、テカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン5リットルで熱洗浄(60℃)を3回、さらにヘキサン5リットルで洗浄(室温)を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを1.1ミリグラム、A1を19.0ミリグラムおよびポリエチレンを1.6g含むする予備重合触媒が得られた。

【重合】

連続式流動床気相重合装置を用い全圧20kgf/cm²-G、重合温度80℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.1ミリモル/h、トリブチルアルミニウムを1.5ミリモル/hの割合で連続的に供給し重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した（ガス組成：1-ヘキセン/エチレン=0.015、H₂/エチレン=6.3×10⁻³）。ポリマー収量は6.0kg/hであった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは1-ヘキセン含量が10.7重量%であり、MFRが1.80g

22

デカン溶液（A1；1モル/リットル）13加え室温で45分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例して合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液（A1；1.79モル/リットル）36. 加し、さらに室温で20分間攪拌した。

【0117】かかる後、この懸濁液中にビスクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr；0.0480モル/リットル）1を加え、30分間攪拌した後、さらに、デm1を加えエチレンガス（常圧）を連続的にてで4.5時間予備重合を行った。その後実様の洗浄操作を行い、シリカ1gに対してジを7.6ミリグラム、アルミニウムを19.0およびポリエチレンを9.7g含有する予備を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6. 混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重ルコニウム原子換算で0.015ミリグラムイソブチルアルミニウムを0.75ミリモル、8kg/cm²-Gの下85℃で1時間重合し実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン2重量%であり、MFRが1.29g/10 密度が0.920g/cm³であり、DSCにおける最大ピーク位置の温度が114℃である可溶成分量が1.1重量%であり、溶融張力があり、音比重が0.37g/cm³であるエ-ブテン共重合体137gを得た。

【0118】

【比較例2】

【予備重合触媒の調製】

比較例1においてビス（メチルシクロペントジルコニウムジクロリドの代わりにビス（ジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン；0.04モル/リットル）13.1mlを比較例1と同様に行い、シリカ1gに対しウムを8.7ミリグラム、アルミニウムを2.4gおよびポリエチレンを7.7g含有する媒を得た。

(13)

特開平4-2

23

溶成分量が1.5重量%であり、溶融張力が1.3gであり、比重が0.38g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体7.5gを得た。

【0119】

【比較例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.05gにデカン2.0mLを4.00mLのガラス製フラスコに入れて懸濁状にした、この懸濁液中にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)2.62mLを加え室温で30分間攪拌した。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機アルミニウムオキシ化合物(SCHERING社製メチルアルミニオキサントルエン溶液よりトルエンを除去した後、トルエンに再溶解したもの(A1; 1.79グラム原子/リットル))4.87mLを添加し、さらに室温で35分間攪拌した。

【0121】しかし後、この懸濁液中にビス(n-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0108グラム原子/リットル)16.2mLを加え、30分間攪拌した後、さらに、デカン7.5mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを9.3ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを1.8g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.9モル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8kg/cm²-Gの下86℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.6重量%であり、MFRが2.45g/10分であり、密度が0.910g/cm³であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109℃であり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、溶融張力が0.95gであり、比重が0.37g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体14.7gを得た。

(13)

24

のガラス製オートクレーブにトルエン1リッし、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス(2.85リットル/h, 1.5リットル/h, /h)を流通させた。系内を70℃に昇温し、イソブチルアルミニウムを0.5ミリモルお1で調製した予備重合触媒をジルコニウム換0.5ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0123】連続的に上記混合ガスを流通させ常圧下75℃で20分間重合を行った。重合マーがトルエンに溶解した状態で進行した。ポリマー溶液をメタノール中に投入することによって析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを濾収し、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果1.44g/10分であり、密度が0.922であり、溶融張力(MT)が2.1gであるコ-ブテン共重合体33.1gを得た。

【0125】

【比較例5】充分に窒素置換した内容積1.20のガラス製オートクレーブにトルエン1リッし、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス(2.85リットル/h, 1.5リットル/h, /h)を流通させた。系内を70℃に昇温し、例1で調製した有機アルミニウムオキシ化合ニウム原子換算で5.0ミリグラム原子およ(1)をジルコニウム原子換算で0.000ム原子装入し重合を開始した。

【0126】連続的に上記混合ガスを流通させ常圧下75℃で20分間重合を行った。重合マーがトルエンに溶解した状態で進行した。操作は比較例4と同様に行い、MFRが1.0分であり、密度が0.928g/cm³であり、溶融張力(MT)が2.0gであるエチレン・1-ブテン44.1gを得た。

【図面の簡単な説明】

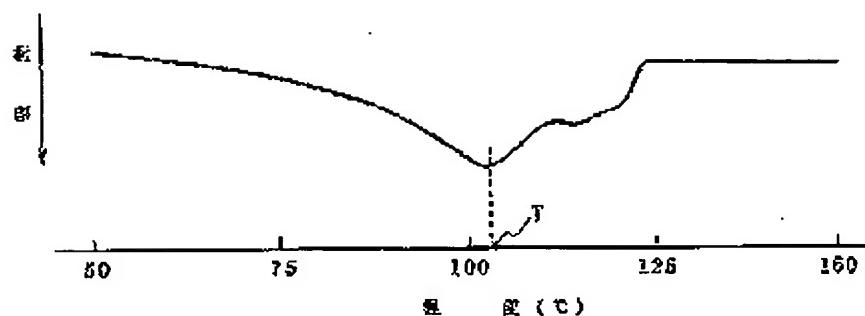
【図1】本発明に係るエチレン系共重合体(製造されたもの)のDSC(示差走査型熱量)した吸熱曲線である。

【図2】本発明に係る有機アルミニウムオキ40IRスペクトルの例である。

(14)

特開平 4 - 2

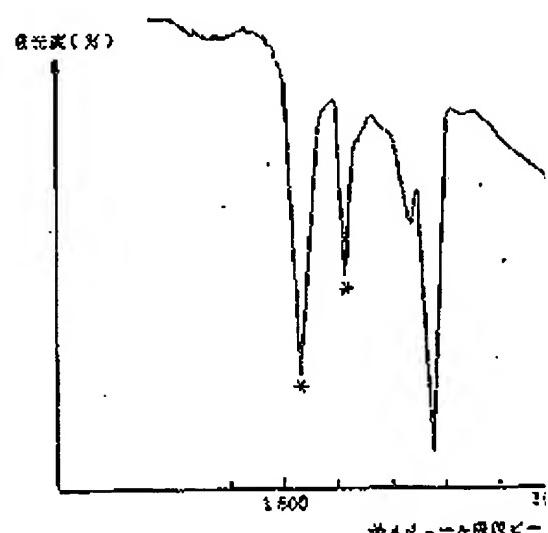
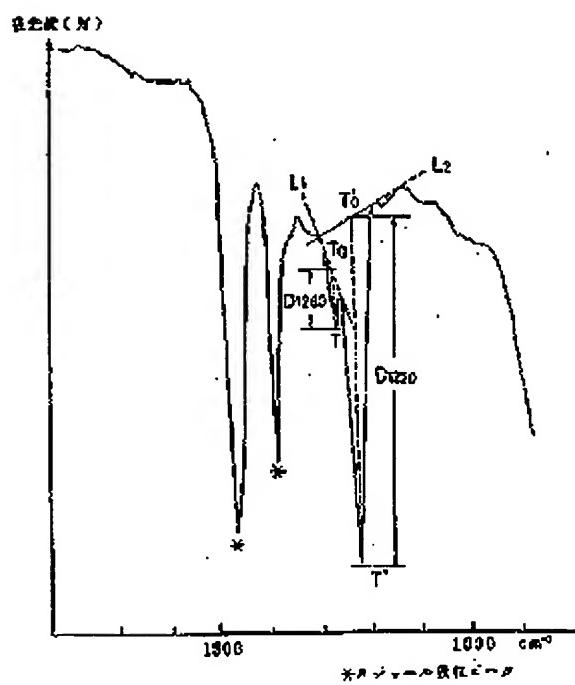
[1]



DSC 上の吸熱曲線（発熱拘束）

[圖2]

[图3]



特開平4-

【公報査別】特許法第17条の2の規定による補正の抵触

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)2月10日

【公開番号】特開平4-213309

【公開日】平成4年(1992)8月4日

【年造号数】公開特許公報4-2134

【出願番号】特願平3-45020

【国際特許分類第6版】

C08F 210/16 MJM

【F1】

C08F 210/16 MJM 7107-4

【手続補正書】

【提出日】平成8年4月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するため、あるいはTダイ成形における幅落ちを最少限に抑えるために必要である。

【0003】ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラー型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と

【0005】しかし一般にチタン系触媒・レン系重合体、特に低密度エチレン系共成分布が広く、フィルムなどの成形体はなどの問題点があった。

【0006】このためもし溶融張力に優布の狭いようなエチレン系重合体が出現業的価値は極めて大きい。本発明者らは、れたインデニル基またはその置換体から基が低級アルキレン基を介して結合したと周期律表IVb族の遷移金属のハロゲンより得られる触媒成分と、有機アルミニウムと、有機アルミニウム化合物と、鉱体、レフィンを予備重合させることにより形イン重合用触媒の存在下に、エチレンとの α -オレフィンとを共重合させれば、卷かつ組成分布の狭いエチレン系共重合体を見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであつて優れかつ組成分布の狭いようなエチレンを供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系チレンから導かれる構成単位(a)および(b)の α -オレフィンから導かれる構成単位

特開平4-

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度(d)は0.86～0.95 g/cm³、好ましくは0.87～0.94 g/cm³、より好ましくは0.88～0.93 g/cm³である。

【0010】なお密度は、190°Cにおける2.16 kg荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120 °Cで1時間熱処理し1時間かけて室温まで降冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は5.5～9.9重量%、好ましくは6.5～9.8重量%、より好ましくは7.0～9.6重量%の割合で存在し、また炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1～4.5重量%、好ましくは2～3.5重量%、より好ましくは4～3.0重量%の割合で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常10mmφの試験管中で約200mLの共重合体を1mLのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の¹³C-NMRスペクトルを、測定温度120°C、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec、パルス幅6μsecの測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが0.001～5.0g/10分、好ましくは0.01～2.0g/10分の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65Tに従い190°C、2.16kg荷重の条件下に測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の溶融張力(MT)とMFRとは、 $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$ 好ましくは $\log MT > -0.661$

い、樹脂温度190°C、押し出し速度1、取り速度10～20m/分、ノズル径2ノズル長さ8mmの条件で行なった。溶には、エチレン系共重合体に、あらかじての2,6-ジ- τ -ブチルバラクレゾールを合した。

【0017】また、本発明に係るエチレンは、示差走査型熱収量計(DSC)により、線における最大ピーク位置の温度(T)が、T<400d-250好ましくは0d-297より好ましくは-T<51とくに好ましくは-T<550d-39を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、パリオDSC-7型装置を用いて行なった。測定最大ピーク位置の温度(T)は、試験管に詰め10°C/分で200°Cまで0°Cで5分間保持したのち20°C/分でし、次いで10°C/分で昇温する際の吸熱される。

【0019】また本発明に係るエチレン、23°Cにおけるn-デカン可溶成分量分率(d)と、 $\log W < -5.0d + 46.5$
 $\log W < -5.0d + 46.4$ より好ましくは-W<-5.0d+46.3で示される関係をことが望ましい。

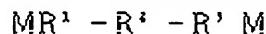
【0020】このように温度(T)と密接そしてn-デカン可溶成分量分率(W)の関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量をして求められる。共重合体のn-デカン可溶成分量の少ないものの組成分布が狭い)、合体約3gをn-デカン450mLに加え、解後23°Cまで冷却し、過濾によりn-デカニ、滤液よりn-デカン可溶部を回収する、

【0022】上記のような特性を有するエチレン系共重合体は、(i)アニオン化アル基またはその置換体から選ばれた2個

特開平4-

体から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物(i-1)は、下記式



(R¹、R³はインデニルアニオン、置換インデニルアニオンおよびその部分水素化物アニオンであり、R²とR³は同一であっても異なっていてもよい。R²は低級アルキレン基であり、Mはアルカリ金属カチオンである)で表わされる。具体的には、エチレンビスインデニルシリチウム、エチレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)シリチウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)シリチウム、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)シリチウム、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)シリチウム、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)シリチウムなどを例示できる。

【0024】周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物(i-2)としては、具体的には、四塩化シリコニアム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【0025】本発明に係る触媒成分(i)は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物(i-1)と遷移金属のハロゲン化物(i-2)との混合モル比(MR¹-R²-R³M/遷移金属)は0.5~2、好ましくは0.75~1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03~0.5モル/リットル、好ましくは0.05~0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【0026】次に、有機アルミニウムオキシ化合物(i-1)について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物(i-1)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0027】上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩

ミニウム化合物を蒸留して除去した後、てもよい。

【0029】アルミノオキサンの溶液をいられる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、アルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリベンチルアリヘキシルアルミニウム、トリオクチルトリデシルアルミニウム、トリシクロヘキサメチルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム、キルアルミニウム、ジメチルアルミニウム、エチルアルミニウムクロリド、ジエチルクロロミド、ジイソブチルアルミニウムクロルキルアルミニウムハライド、ジエチルイドライド、ジイソブチルアルミニウムなどのジアルキルアルミニウムハイドライルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニドなどのジアルキルアルミニウムアルコールアルミニウムフェノキシドなどのシアウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウムとして、一般式

$(i-C_4H_9)_x Al, (C_2H_5)_z Al$

(x、y、zは正の数であり、z ≥ 2 x)されるイソブチルアルミニウムを用いる。

【0031】上記のような有機アルミニウムは組合せて用いられる。アルミニウムの溶媒に用いられる溶媒としては、ベンゼン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの水素、シクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロベンタンなどの脂環族、リソ、灯油、軽油などの石油留分あるいは化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの

特開平4-

A₁に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を10.0mLのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60°Cで6時間複合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60°Cで熱時通過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60°Cのベンゼン50mLを用いて4回洗浄した後の全滤液中に存在するA₁原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220cm⁻¹付近における吸光度(D₁₂₂₀)と、1260cm⁻¹付近における吸光度(D₁₂₆₀)との比(D₁₂₆₀/D₁₂₂₀)は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず塗素ボックス内で、有機アルミニウムオキシ化合物とヌショールとを、めのう乳鉢中で磨碎しペースト状にする。

【0036】次にペースト状となった試料を、KBr板に挿み、塗素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

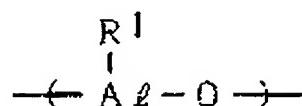
【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D₁₂₆₀/D₁₂₂₀を求めるが、このD₁₂₆₀/D₁₂₂₀値は以下のようにして求める。(イ) 1280cm⁻¹付近と1240cm⁻¹付近の極大点を結び、これをベースラインし、とする。(ロ) 1260cm⁻¹付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインとの交点の透過率(T_e%)を読み取り、1260cm⁻¹付近の吸光度(D₁₂₆₀=log T_e / T)を計算する。

(ハ) 同様に1280cm⁻¹付近と1180cm⁻¹付近の極大点を結び、これをベースラインし、とする。

(ニ) 1220cm⁻¹付近の吸収極小点の透過率(T')%と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインとの交点の透過率(T'_e%)を読み取り、1220cm⁻¹付近の吸光度(D₁₂₂₀=log T'_e / T')を計算する。(ホ) これらの値からD₁₂₆₀/D₁₂₂₀を計算する。

【0040】

【化1】

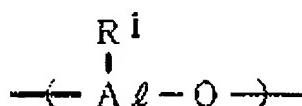


【0041】(式中、R¹は炭素数1~基である。)で表されるアルキルオキシ位を有すると推定される。上記のアルキルオキシ位において、R¹は、具体的にエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロドode基である。これらの中でもメチル基、エチル基、とくにメチル基が好ましい。

【0042】このベンゼン不溶性の有機オキシ化合物は、下記式

【0043】

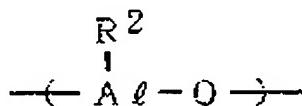
【化2】



【0044】(式中、R¹は炭素数1~基である。)で表わされるアルキルオキシ位[Ⅰ]の他に、下記式

【0045】

【化3】



【0046】(式中、R²は、炭素数1~素基、炭素数1~12のアルコキシ基、)のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲン基である。またR²およびアルキルオキシアルミニウム単位[Ⅱ]中のR¹は互いに異なる基を表わるオキシアルミニウム単位[Ⅱ]を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウムを30モル%以上、好ましくは50モル%

特開平4-

どのアルコール類；エチレングリコール、ヒドロキノン等のジオール類；酢酸、プロピオン酸などの有機酸類等が用いられる。

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。アルミノオキサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキサンの溶液中のA1原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 1×10^{-3} ～5グラム原子/リットル、好ましくは 1×10^{-3} ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 2×10^{-3} ～5モル/リットル、好ましくは 2×10^{-3} ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

晶水含有化合物の炭化水素懸濁液、あるいは有機化合物が吸着された化合物の炭化水素と接触させて、アルミノオキサンと吸着水または活性水素を用いて吸着水を除去する方法。

【0053】なお、上記のようなアルミニウム溶液は、アルミノオキサンと水または活性水素との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の有機化合物と同様に用いてよい。

【0054】アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常-10℃、好ましくは-10～120℃、より好ましくは0～100℃の温度で行なわれる。また反応時間によっても大きく変わるが、通常0.5～1時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機アルミニウム化合物は、上記のような有機アルミニウム化合物と接触させることによって直接得ることも可能には、水は、反応系内に溶解しているアルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に対応するよう量で用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物とは、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解させて、あるいは水蒸気または冰の状態で用いる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムあるいはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることができる。

【0057】有機アルミニウム化合物とは、通常、炭化水素溶媒中で行なわれる。炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることである。

特開平4-

ル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 3$ モル／リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくはり～5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。(2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。(4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常-100～150°C、好ましくは-70～100°C、より好ましくは-50～80°Cの温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1～20時間、好ましくは2～100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(1ii)について説明する。有機アルミニウム化合物(1ii)としては、たとえば下記式。



(式中、R°は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1～3である)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、R°は炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0063】このような有機アルミニウム化合物として

アルミニウムセスキクロリド、エチルアルキクロリド、イソプロピルアルミニウム・ド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、ニウムセスキクロリドなどのアルキルアルキハライド；メチルアルミニウムシクロルミニウムシクロリド、イソプロピルアルロリド、エチルアルミニウムシプロミド；アルミニウムシハライド；ジェチルアルライド、シイソブチルアルミニウムハイアルキルアルミニウムハイドライド。

【0064】また有機アルミニウム化合物式。

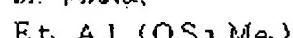


(式中、R°は上記と同様であり、YはOSiR'，基、-OAlR'，基、-N(R')²，基または-N(R¹²)AlR¹³，は1～2であり、R'、R°、R¹²およびR¹³はエチル基、イソプロピル基、イソブヘキシル基、フェニル基などであり、R¹²はエチル基、イソプロピル基、フェニルシリル基などであり、R¹³およびR¹²はエチル基などである。)で表される化合物もできる。

【0065】このような有機アルミニウムは、具体的には、以下のようないかなる化合物が

(1) R°A₁(OR')_{n-1}で表されれば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ミニウムエトキシド、シイソブチルアルシドなど。

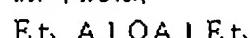
(2) R°A₁(OSiR'₂)_{n-1}で表されれば、例えは、



(iso-Bu)₂A₁(OSiMe₃)

(iso-Bu)₂A₁(OSiEt₃)など。

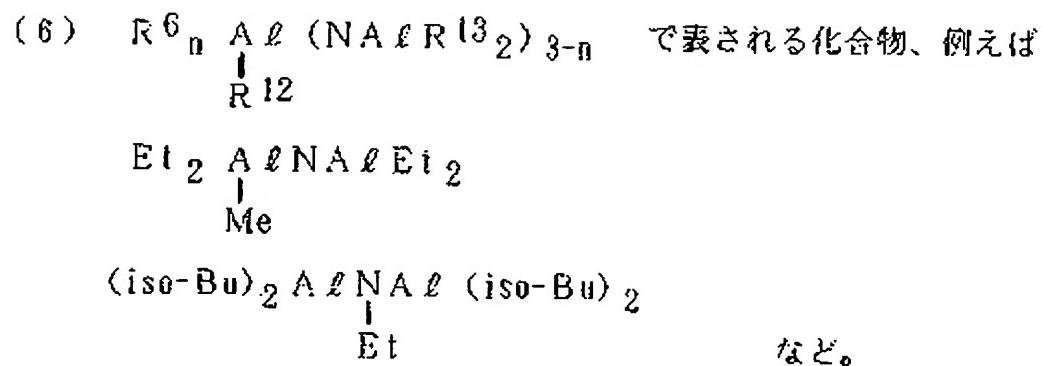
(3) R°A₁(OAIrR'₂)_{n-1}で表されれば、例えは、



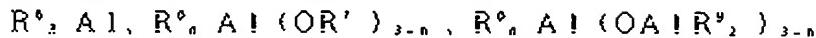
(iso-Bu)₂A₁OA(iso-Bu)₂など。

(4) R°A₁(NR'₂)_{n-1}で表されれば、

特開平4-



【0067】上記のような有機アルミニウム化合物とし* *て、下記式、



で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、特にR⁶がイソアルキル基であり、n=2のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることができる。

【0068】本発明で用いられる触媒成分(iii)の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10～300μm、好ましくは20～200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂等またはこれらの複合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgO等を例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。

【0069】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂O等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0070】該多孔無機担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50～1000m²/g、好ましくは100～700m²/gであり、細孔容積が0.3～2.5cm³/gであることが望ましい。該担体は、必要に応

【0072】本発明では、エチレン系共

るに際して、上記のような触媒成分(iii)

および(iv)にオレフィンを予備重合

って形成される触媒が用いられることが

【0073】予備重合に先立って、予め

の担体上に触媒成分(i)または触媒成

りまたは触媒成分(i)、(ii)および

しておいてもよいし、各触媒成分を任意

だけで予備重合に供してもよい。この際、

ていないシクロアルカジエニル骨格を有

む遷移金属化合物(vi)を触媒成分(i)

いると粒子形状に優れた球状オレフィン

することができる。

【0074】必要に応じて、本発明で用

結合していないシクロアルカジエニル骨

子を含む遷移金属化合物(vi)として、ビ

ス(シクロペンタジエニル)ジルコニウ

ムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジ

ニウムシクロリド、ビス(エチルシクロ

ル)ジルコニウムジクロリド、ビス(β-

ペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ

デニル)ジルコニウムシクロリドなどが

【0075】また、触媒成分(i)と遷

(vi)の使用割合は、成分(i)と成分

を100モル%とした場合に、成分(i)

モル%、好ましくは5～40モル%、よ

0～30モル%の値である。

特開平4-

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合するに際しては、担体1gに対して有機アルミニウム化合物は0.2~2.0ミリモル、好ましくは0.5~1.0ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として1~5.0ミリグラム原子、好ましくは2~2.0ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分(i)は遷移金属原子として0.02~2ミリグラム原子、好ましくは0.05~1ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子A1(iii)と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)とのモル比[A1(iii)/A1(ii)]は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)と触媒成分(i)の遷移金属原子(M)とのモル比[A1(ii)/M]は通常5~250、好ましくは10~150の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分(i)としての遷移金属原子の濃度は、通常0.1~10ミリグラム原子/リットル、好ましくは0.5~5ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は-20°C~70°C、好ましくは-10°C~60°C、より好ましくは0°C~50°Cの範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、常圧あるいは加圧下いずれでも行なうことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも135°Cのデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dL/g以上、好ましくは0.5~1.0dL/gであるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、担体1g当たり触媒成分(i)としての遷移金属原子は0.1~5.0ミリグラム、好ましくは0.3~3.0ミリグラム、より好ましくは0.5~2.0ミリグラムの量で担持され、また触媒成分(ii)としての遷移金属原子(M)に対する触媒成分(i)および(ii)に由来するアルミニウム原子のモル比(A1/M)は、5~20

常、気相あるいは液相、たとえばスラリー。スラリー重合においては、不活性炭もしてもよいし、オレフィン自体を溶媒とする。

【0084】炭化水素媒体として具体的にイソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタデカン、炭化水素、シクロベンタン、メチルシクロヘキサン、シクロオク坦などの脂族、ベンゼン、トルエン、キシレンなど、水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油される。これら炭化水素媒体のうち脂肪族環族系炭化水素、石油蜜分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合には、重合温度は、通常-50~-10~-90°Cの範囲である。本発明に重合法を実施する際には、重合温度は、通常-50~-100°C、好ましくは20~100°Cの範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合法で実施する際には、遷移金属化合物系内の該遷移金属原子の濃度として、通常5~300、好ましくは10~150の範囲である。より好ましくは15~150の範囲である。

【0087】また、本重合に際して触媒(iii)と(iii)で用いたものと同様のアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物を添加し、アルミニウム化合物と遷移金属原子(A1/M)は、5~300、好ましくは10~150の範囲である。

【0088】重合圧力は、通常常压ないしcm³/g、好ましくは2~50kPa/cm³であり、重合は、回分式、半連続式、連続式においても行なうことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異分けて行なうことも可能である。

【0090】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明はこれら実施例に限定されるものでない。

【0091】

【実施例1】「触媒成分(i)の調製」：

特開平4-

た。その後、60°Cまで昇温して1時間搅拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60°Cで3時間搅拌した後、グラスフィルターで滤過した。滤液を室温で最初の1/5程度の容积まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をグラスフィルターで滤過した後、ヘキサン/エーテル(1/1)混合溶媒で洗滌し、減压乾燥することによりエチレンビス(インデニル)ジルコニウムシクロリド(触媒成分(i))を得た。【触媒成分(i)の調製】充分に窒素置換した400mLのフラスコに、A1₂(SO₄)₂・14H₂O 37gとトルエン125mLとを装入し、0°Cに冷却した後、トルエン125mLで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40°Cまで昇温し、その温度で48時間反応を続けた。反応終了後、滤過により固液分離を行い、さらに滤液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分(i) 9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。【予備重合触媒の調製】充分に窒素置換した400mLのフラスコに、シリカ(富士デヴィソンF-948)を700°Cで6時間焼成したもの1.29gとトルエン20mLとを加え懸濁状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)4.51mLを加え室温で30分間搅拌した。引き続き上記で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(A1:0.95モル/リットル)7.91mLを添加し、さらに室温で30分間搅拌した。次いで、上記で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(Zr:0.00298モル/リットル)7.2mLを加え、10分間搅拌した。さらにデカン52mLを加え、それにエチレンガス(常圧)を逐続的に導入しながら30°Cで4時間予備重合を行った。

【0093】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200mLで熱洗浄(60°C)を3回、さらにヘキサン200mLで洗浄(室温)を行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを8.5ミリグラム、A1を16.0ミリグラムおよびポリエチレンを15g含有する予備重合触媒が得られた。

【重合】充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに塩化ナトリウム(和光純業特級)150gを装入し、90°Cで1時間減圧乾燥した。

4kg/cm²-Gとして重合を開始した。ちに80°Cに上昇した。その後、混合がし、全圧を4kg/cm²-Gに保ち、81合を行った。

【0096】重合終了後、水洗により塩除き、残ったポリマーをメタノールで洗い、0°Cで1晩減圧乾燥した。その結果1-ブテン重合%であり、190°Cで2.16kg重たMFRが2.30g/10分であり、密度g/cm³であり、DSCで測定した吸収最大ピーク位置の温度が94°Cであり、ベンゼン可溶成分重合%であり、密度が5.3gであり、高比重が0.31g/チレン・1-ブテン共重合体116gを得;

【0097】

【実施例2】【予備重合触媒の調製】実シリカ1.30gにデカン20mLを加えそこへトリイソブチルアルミニウムのデ1:1モル/リットル)3.24mLを加え間搅拌した。

【0098】次いで、この懸濁液中に実して合成した有機アルミニウムオキシ化溶媒(A1:0.95モル/リットル)1加し、さらに室温で30分間搅拌した。

【0099】しかる後、この懸濁液中にシタジエニルジルコニウムシクロリド(Zr:0.0417モル/リットル)1え、15分間搅拌した後、さらにデカン、エチレンガス(常圧)を逐続的に導入し、予備重合を行った。その後実施例1で調がり、0.0172モル/リットルである触としてのトルエン溶液100.5mLを浮に予備重合を30°Cで4時間続けた。その実例1と同様に行い、シリカ1gに対しを9.3ミリグラム、アルミニウムを19およびポリエチレンを20g含有する予てた。【重合】実施例1の重合において、3.6モル%の混合ガスを用い、水蒸添加1とし、上記で得られた予備重合触媒を子換算で0.005ミリグラム原子の量で

特開平4-

を示す。

【0101】

【実施例3】〔予備重合触媒の調製〕実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン3.0mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)7.45mLを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1:0.95モル/リットル)39.4mLを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロヘキサジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr:0.0465モル/リットル)2.14mLを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mLを加えエチレンガス(常圧)を逐続的に導入し25℃で2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液166.4mLを添加してさらに予備重合を30℃で5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様を行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。〔重合〕実施例1の重合において、水蒸添加量を30Nm³とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であり、MFRが1.78g/10分であり、密度が0.912g/cm³であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が9.4℃であり、デカン可溶成分量が3.1重量%であり、溶融張力が1.3gであり、嵩比重が0.36g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体149gを得た。

【0105】

【実施例4】〔予備重合触媒の調製〕実施例1と同様のシリカ1.49gにデカン2.5mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)3.72mLを加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様に

0.00287モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液51.9mLを添加し重合を30℃で4時間続けた。その後のと同様に行なったところ、シリカ1gにジルコニウムを10.5ミリグラム、アルミニウムを15ミリグラムおよびポリエチレンを17g含有触媒を得た。〔重合〕実施例1の重合にシルコニウム含量4.4モル%の混合ガスを用い、オゾンNm³とし、上記予備重合触媒をシリカで0.005ミリグラム原子の量で、トアルミニウムを0.5ミリモルの量で用い実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量%があり、MFRが3.1g/10分で0.922g/cm³であり、DSC吸熱最大ピーク位置の温度が115℃であり、分量が0.32重量%であり、溶融張力があり、嵩比重が0.36g/cm³であるエチレン共重合体48gを得た。

【0109】

【実施例5】〔重合〕実施例1の重合にシルコニウム含量3.6モル%の混合ガスを用い、30Nm³とし、ジルコニウムを0.005原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルの量で用い、70℃で1時間重合。実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量%があり、MFRが0.075g/10分で0.920g/cm³であり、DSC吸熱する最大ピーク位置の温度が103℃であり、溶成分量が0.18重量%であり、溶融張力があり、嵩比重が0.24g/cm³であるブテン共重合体95gを得た。

【0110】

【実施例6】〔予備重合触媒の調製〕充てた8リットルのフラスコに、シリカ(富士製TG-20543)を700℃で6時間焼成し、それをデカン1リットルとを加え懸濁状にし、デカン50mLで希釈したヘトリイソブチルアルミニウムを4.6ミリモルを加え室温で10分間攪拌。

【0111】引き続き触媒成分(1)(2)のトルエン溶液(A1:1.65モル/リ

特開平4-

リブチルアルミニウム23.4m¹を順次添加して、さらに予備重合を30°Cで4時間続けた。

【0113】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン5リットルで熱洗浄(60°C)を3回、さらにヘキサン5リットルで洗浄(室温)を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを1.1ミリグラム、A₁を190ミリグラムおよびポリエチレンを1.6g含有する予備重合触媒が得られた。
【重合】連続式流動床気相重合装置を用い全圧20kg/cm²-G、重合温度80°Cでエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.1ミリモル/L、トリブチルアルミニウムを1.5ミリモル/Lの割合で連続的に供給し重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した(ガス組成:1-ヘキセン/エチレン=0.015、H₂/エチレン=6.3×10⁻³)。ポリマー収量は6.0kg/Lであった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは1-ヘキセン含量が10.7重畳%であり、MFRが1.60g/10分であり、密度が0.922g/cm³であり、DSCで測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が112.1°Cであり、23°Cでのデカン可溶成分量が0.53重畳%であり、溶融張力(MT)が6.6gであり、高比重が0.38g/cm³であった。

【0115】

【比較例1】【予備重合触媒の調製】実施例1と同様のシリカ3.14gにデカン2.5m¹を加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A₁:1モル/リットル)13.1m¹を加え室温で45分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A₁:1.79モル/リットル)36.5m¹を添加し、さらに室温で20分間攪拌した。

【0117】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr:0.0480モル/リットル)10.9m¹を加え、30分間攪拌した後、さらに、デカン100m¹を加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し30°Cで4.5時間予備重合を行った。その後実施例1と同

10分であり、密度が0.920g/cm³吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が112.1°Cであり、デカン可溶成分量が1.1重畳%であり、溶融張力が1.9gであり、高比重が0.37%であるエチレン・1-ブテン共重合体137g。

【0118】

【比較例2】【予備重合触媒の調製】ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロリドの代わりにビス(シクロペンタジエニウムジクロリド)のトルエン溶液(Zr:1.9g/リットル)13.1m¹を用いた以外は同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムグラム、アルミニウムを290ミリグラム、エチレンを7.7g含有する予備重合触媒を得た。

【実施例1】実施例1の重合において、1-ブチル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた触媒をジルコニウム原子換算で0.01ミリトリイソブチルアルミニウムを0.25ミリモル、全圧8kg/cm²-Gの下85°Cで1時間は、実施例1と同様に行なったところ、MFRが2.63g/10分であり、密度が0.922g/cm³であり、DSCにおける最大ピーク位置の温度が112.1°Cであり、デカン可溶成分量が1.5重畳%であり、溶融張力が1.5gであり、高比重が0.38g/cm³である1-ブテン共重合体75gを得た。

【0119】

【比較例3】【予備重合触媒の調製】実施例1のシリカ1.05gにデカン2.0m¹を40度で40分間攪拌した後、トリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(1.79モル/リットル)2.62m¹を加え室温で35°Cで4.5時間予備重合を行った。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機アルミニウムオキシ化合物(SCHERING社製メチルアルミニウム)のトルエン溶液よりトルエンを除去した後、解したもの(A₁:1.79g/4.87m¹)を添加し、さらに室温で35°Cで4.5時間予備重合を行った。

【0121】しかる後、この懸濁液中に有機アルミニウム

特開平4-

られた予備重合触媒をシルコニウム原子換算でり、0.05ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8kg/cm²-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.6重量%であり、MFRが2.45g/10分であり、密度が0.910g/cm³であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109℃であり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、溶融張力が0.95gであり、高比重が0.37g/cm³であるエチレン・1-ブテン共重合体14.7gを得た。

【0122】

【比較例4】充分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス（それぞれ2.85リットル/h、1.5リットル/h、2リットル/h）を流通させた。系内を70℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルおよび実施例1で調製した予備重合触媒をシルコニウム換算でり、0.05ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0123】連続的に上記混合ガスを流通させながら、常圧下75℃で20分間重合を行った。重合は生成ポリマーがトルエンに溶解した状態で進行した。重合終了後ポリマー溶液をメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを滤過により回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果、MFRが1.44g/10分であり、密度が0.922g/cm³であり、溶融張力(MT)が2.1gであるエチレン・1-ブテン共重合体33.1gを得た。

【0125】

【比較例5】充分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス（それぞれ2.85リットル/h、1.5リットル/h、5リットル/h）を流通させた。系内を70℃に昇温した後、実施例1で調製した有機アルミニウムオキシ化物をアルミニウム原子換算で5.0ミリグラム原子および触媒成分(i)をシルコニウム原子換算で0.0005ミリグラム原子装入し重合を開始した。

体44.1gを得た。

【0127】

【実施例7】[重合] 実施例6の重合キセンの代わりに1-ブテンを使用し、以た。予備重合触媒をシルコニウム原子換リモル/h、トリイソブチルアルミニウムモル/hの割合で連続的に供給し、重合組成を維持するためにエチレン、1-ブテンを連続的に供給した（ガス組成：1-ブテン=0.094、H₂/エチレン=1.8×10分圧3.8モル%）。ポリマー取量は、hであった。このようにして得られたポテン含量が14.0重量%であり、MFRが10分であり、密度が0.905g/cm³で測定した吸熱曲線における最大ピークが94℃であり、23℃のデカン可溶成分量%であり、溶融張力(MT)が2.5重がり、4.0g/cm³であった。

【0128】

【実施例8】実施例1の重合において、テの混合ガスの代わりにエチレンとブガス（プロピレン含量4.5mol%）実施例1と同様に重合し、結果を表1に。

【0129】

【実施例9】[重合] 充分に窒素置換1リットルのステンレス製オートクレーブにトルエンおよび1-デセン1.0mlを装入し、1で置換した。引き続き系内温度を10℃にトリイソブチルアルミニウムを1ミリモルで調製した予備重合触媒をシルコニウム0.005ミリグラム原子添加した。そと水素の混合ガス（水素含量0.3モル）供給しながら全圧4kg/cm²-G、温間重合を行った。重合終了後、滤過により回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。結果た。

【0130】

【実施例10】実施例1の予備重合触媒で、エチレンビス（インデニル）シルコドの代わりに、エチレンビス（インデニ

第4回

表 1

実施例	收率 (g)	コモノマー含量 (重量%)	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	テカシ可溶 成分 (重量%)	溶解張力 (g)	DSC最大比 ^o -P 位置温度 (°C)	比重 (g/cm ³)
8	1.05	プロピレン 6.2	2.52	0.928	0.40	4.5	115	0.30
9	8.3	1-テセン 5.5	0.68	0.930	0.15	9.7	121	0.30
*	1.0	1-ブテン 4.2	3.0	4.14	0.936	0.10	2.0	122

* エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド使用

特開平4-

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)11月10日

【公開番号】特開平4-213309

【公開日】平成4年(1992)8月4日

【年通号数】公開特許公報4-2134

【出願番号】特願平3-45020

【国際特許分類第6版】

C08F 210/16 MJM

【F1】

C08F 210/16 MJM

【手続補正書】

【提出日】平成8年4月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するため、あるいはTダイ成形における幅落ちを最少限に抑えるために必要である。

【0003】ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラー型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と

【0005】しかし一般にチタン系触媒・レジン系重合体、特に低密度エチレン系共重合体が広く、フィルムなどの成形体はなどの問題点があった。

【0006】このためもし溶融張力に優れた、幅の狭いようなエチレン系重合体が出現すれば、その価値は極めて大きい。本発明者らは、されたインデニル基またはその置換体から、基が低級アルキレン基を介して結合したと周期律表IVb族の遷移金属のハロゲンより得られる触媒成分と、有機アルミニウムと、有機アルミニウム化合物と、組合せることにより、エチレン重合用触媒の存在下に、エチレンとの α -オレフィンとを共重合させれば、卷かわかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体を見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであつて、優れかつ組成分布の狭いようなエチレン系共重合体を供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系共重合体は、チーグラー型触媒から導かれる構成単位(a)および(b)の α -オレフィンから導かれる構成単位

特開平4-

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度(d)は0.86～0.95 g/cm³、好ましくは0.87～0.94 g/cm³、より好ましくは0.88～0.93 g/cm³である。

【0010】なお密度は、190°Cにおける2.16 kg荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120°Cで1時間熱処理し1時間かけて室温まで除冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は55～99重量%、好ましくは65～98重量%、より好ましくは70～96重量%の割合で存在し、また炭素数3～20のα-オレフィンから導かれる構成単位(b)は1～45重量%、好ましくは2～35重量%、より好ましくは4～30重量%の割合で存在することが望ましい。

*

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

$$\text{好ましくは } \log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$$

$$\text{より好ましくは } \log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$$

で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、溶融張力(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、溶融張力(MT)は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶解後、デカンに対し5倍量以上のメタノール／アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190°C、押し出し速度10 mm/min、巻取り速度10～20 m/min、ノズル径2.09 mmも、ノズル長さ8 mmの条件で行なった。溶融張力の測定時には、エチレン系共重合体に、あらかじめ架橋安定剤としての2,6-ジ-*tert*-ブチルバラクレゾールを0.1重量%配合した。

【0017】また、本発明に係るエチレン系共重合体では、示差走査型熱分析(DSC)により測定した吸熱曲

* 【0012】なお、共重合体の組成は、この試料管中に約200 mgの共重合体をクロロプロタシエンに均一に溶解させた試料スペクトルを、測定温度120°C、測定周波数0.5 MHz、スペクトル幅1500 Hz、測定時間4.2 sec、パルス幅6 μsecの測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3～20のα-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどがある。

【0014】また本発明に係るエチレン系共重合体のMFRが0.001～5.0 g/10分、好ましくは2.0 g/10分の範囲であることが望ましい。MFRはASTM D1238-65 T(190°C、2.16 kg荷重)の条件下で測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系共重合体の融張力(MT)とMFRとは、

ルミバンに詰め10°C/分で200°Cまで昇温し、5分間保持したのち20°C/分で冷却し、次いで10°C/分で昇温する際の吸熱量である。

【0019】また本発明に係るエチレン系共重合体のn-デカン可溶成分重量分率(d)と、

$$\log W < -5.0 d$$

$$\text{好ましくは } \log W < -5.0 d$$

$$\text{より好ましくは } \log W < -6.0 d$$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

【0020】このように温度(T)と密接な関係としてn-デカン可溶成分重量分率(W)との関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分重量分率(W)は、共重合体のn-デカン可溶成分重量を示す。